

矿冶含砷废水的净化处理技术

吕晋芳^{1,2}, 全英聪¹, 童雄^{1,2}, 李秀¹, 郑永兴²

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: X751 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0053-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.008

摘要 在含砷矿石的开采、选矿、冶炼过程中产生的废水和采用含砷浮选药剂处理矿石后产生的废水统称为矿冶含砷废水。随着我国对矿山环保政策的不断加强, 矿冶含砷废水的净化处理成为绿色矿山建设的基本要求。本文概述了矿冶含砷废水的来源, 详细阐述了矿冶含砷废水的净化处理技术, 如化学沉淀法、电化学法、吸附法和生物法等, 并进行了展望。

关键词 矿冶含砷废水; 化学沉淀法; 电化学法; 吸附法; 生物法

引言

砷是人体非必须元素, 对人体的危害极大^[1]。含砷化合物大多有剧毒, 如砒霜、砷酸等, 砷的化合物已被美国疾病控制中心定为第一类致癌物^[2]。为防止污水排放中砷的超标, 我国制定的《污水综合排放标准》^[3]中要求排放废水中含砷低于 0.5 mg/L。矿冶行业是含砷废水的主要来源, 主要由两部分组成: 一是来自于矿石中的硫化含砷矿物[如硫砷铜矿(Cu_3AsS_4)^[4]、毒砂(FeAsS)^[5]]等的溶出, 含砷矿物在开采、选别、冶炼过程中砷会被释放出来从而造成矿山周边环境砷的严重超标^[6-7], 最常见的含砷废水为含砷矿物冶炼过程中产生污酸^[8]。另一部分是来自于选矿过程中添加的含砷浮选药剂, 如氧化矿浮选过程中常用的芳香族砷酸和脂肪族砷酸等含砷捕收剂, 这些含砷药剂的使用会导致浮选过程产生的废水中砷的严重超标。随着我国对矿山环境保护力度的不断加强, 矿冶含砷废水的净化已成为学者们研究的热点。目前, 矿冶含砷废水净化处理方法主要包括化学沉淀法、电化学法、吸附法和生物法等。

1 化学沉淀法

化学沉淀法处理矿冶含砷废水是通过向矿冶含砷

废水中添加沉淀剂使废水中的砷与钙、铝、镁、铁等金属阳离子形成难溶性的砷化钙、砷化镁等化合物^[2], 或者通过混凝、硫化等方式形成难溶性沉淀从而去除的方法。常用的化学沉淀法有石灰沉淀法、混凝沉淀法和硫化沉淀法。

1.1 石灰沉淀法

石灰沉淀法是通过向矿冶含砷废水中添加石灰, 提高废水 pH 值, 利用钙离子与含砷离子发生反应生成亚砷酸钙、砷酸钙盐沉淀物, 再经过固液分离, 去除废水中砷的方法^[9-10]。曾能周等^[11]使用石灰-亚铁法处理含砷 11.6 mg/L 的采选废水, 用石灰乳将废水 pH 调整至 10, 然后加入硫酸亚铁充分搅拌后再加入 PAM, 最终水体中砷离子去除率达到 98.9%。应国民等^[12]在处理高砷污酸时, 采用两段石灰中和-洗涤-絮凝沉淀法处理工艺, 经石灰中和-碳酸钠洗涤-PF-SS 处理后, 出水中砷浓度低于至 0.01 mg/L。石灰沉淀法的主要优点在于石灰成本低廉、来源广泛、操作简单, 已得到工业的广泛应用。但是使用单一石灰去除废水中砷离子时, 无法一次性将含砷废水净化到排放标准, 并且会产生大量危险固废-污泥, 不仅砷资源得不到有效利用, 而且容易造成二次污染。

收稿日期: 2021-01-14

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51904129); 云南省教育厅科学研究基金项目(2019J0037); 云南省基础研究专项(202001AU070028); 昆明理工大学分析测试基金(2020T20180033, 2020M20192201119)

作者简介: 吕晋芳(1985-), 女, 博士, 硕士生导师, 研究方向: 资源与环境; E-mail: jflv2017@126.com。

通信作者: 郑永兴(1986-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向: 资源与环境; E-mail: yongxingzheng2017@126.com。

1.2 混凝沉淀法

混凝沉淀法是通过向矿冶含砷废水中加入混凝剂,使得废水中的砷离子与形成的混凝胶体聚合沉淀,从而达到去除废水中砷的方法^[13]。严群等^[14]讨论了常见混凝剂对选矿废水中砷的去除效果,认为三氯化铁是常见混凝剂中混凝沉淀法除砷的最佳混凝剂。赖兰萍等^[15]针对含砷钨矿冶炼废水采用氧化-铁盐混凝沉淀法处理,试验表明使用双氧水+水合硫酸亚铁混凝沉淀后出水砷的浓度降低至0.49 mg/L,达到排放标准。谭军等^[16]在处理硫酸生产过程中产生的含砷废水时采用两级混凝沉淀工艺,将废水中砷离子含量从6.779 mg/L降到了0.5 mg/L以下。聂静等^[17]使用石灰中和-曝气氧化-铁盐混凝的方法处理某冶炼厂含砷废水,先用石灰乳中和,然后在投加硫酸亚铁1 200 mg/L、pH调整至8.5~9.5、3 m³/h的曝气量曝气20 min、滴加3 mg/L聚丙烯酰胺助凝剂的条件下,将废水中砷离子含量从1 600 mg/L降低至0.4 mg/L。混凝沉淀法除砷在工业实际生产和饮用水处理中应用较为广泛,是美国环境保护协会认定的最有效饮用水除砷方法之一^[17],同时也是较早在实践中使用的去除废水中砷的方法^[12]。该方法的优点是操作简单、应用成熟、成本较低,缺点是容易产生大量污泥,同时由于单一混凝剂除砷常无法达标排放,而多种混合混凝剂处理,污泥成分又十分复杂,且目前没有对含砷污泥很好的回收利用方法,长期堆放又很容易产生二次污染。

1.3 硫化沉淀法

硫化沉淀法是通过向矿冶含砷废水中加入硫化剂,使硫化剂与废水中的含砷离子结合,形成难处理的硫化砷沉淀,达到了去除砷的目的。此外,该方法可同时去除废液中的多种金属离子,适用性较广^[18]。宋博宇等^[19]提出了尾矿砂浆中和-硫化-混凝工艺处理采选含砷废水,将尾矿砂浆、水以12:1的比例混合,然后投加15 mL/L的硫化钠,硫化30 min后加入5%硫酸亚铁,再混凝30 min,废水中砷的去除率在99%以上。Bin HU等^[20]使用硫化沉淀法处理pH为0.6、砷离子浓度12 562 mg/L的铜冶炼废酸,在废水pH调整至4、温度为25℃、加入砷离子浓度3倍的硫化钠的条件下,反应60 min后,废水中砷的去除率可达到99.65%,同时使用水热成矿法处理沉淀的硫化沉淀物,使沉淀物达到美国TCLP(毒性特征浸出程序)^[21]的标准。李迪汉等^[22]使用中和硫化法处理铅锌冶炼烟气制酸废水,在石灰浆将废水pH调整至4、温度为20~30℃、硫化钠加入为As量的1.1倍的条件下,废水中砷离子含量从133 mg/L降低至0.12 mg/L以下。

目前有色冶金企业硫化沉淀法处理污酸时大多使用硫化钠,但硫化钠处理污酸也有着直接投加实际消耗大、加入钠离子后续出水为浓盐水、废渣量大的缺点^[23]。蒋晓云^[24]等认为硫化氢代替硫化钠具有成本低、废渣量小等优点,采用硫化氢处理砷离子含量2 000~5 000 mg/L的污酸,在470~480℃、0.8 MPa的条件下,使用氢气和硫磺合成硫化氢硫化沉淀污酸,废水中砷离子去除率最佳可达99.98%。硫化沉淀法处理矿冶含砷废水时不仅能除去砷离子,还能除去多种共存的金属离子,尤其是对高含砷矿冶废水处理时有很好的除砷效果,是适用性较广的废水除砷方法。但硫化沉淀法对低浓度含砷废水处理较差,需要配合其它除砷方法才能达标排放,且对于处理过程中产生的硫化氢气体,若处理不当会污染环境甚至引起操作人员中毒。

化学沉淀法工艺简单,投资少,操作方便,可处理砷含量较高的废水,是目前企业首选的废水除砷方法。但沉淀法处理过程中要加入大量的化学试剂,产生的污泥、废渣长期堆存容易造成二次污染,处理又需要交给有资质的企业,处理成本较高。

2 电化学法

电化学法是一种清洁的水处理技术。电凝法、电渗析法和电化学氧化法是处理矿冶含砷废水时常见的电化学处理方法。

2.1 电凝法

电凝法去除矿冶含砷废水中的砷是通过阳极板电离出的金属离子和电解产物等与废水中砷化合物发生絮凝反应产生沉淀的一种方法^[25-26]。邵谱生等^[27]使用电凝法处理湿法钨冶炼含砷废水时,采用铁-铜电极串联,在调节废水pH为7、电流密度0.043 68 A/cm²、极板间距为3 cm的条件下,电凝30 min后,废水中砷的去除率达到97.7%。李雪等^[8]研究发现在以304不锈钢作为电极、电流密度50 mA/cm²的条件下,处理砷浓度在200 mg/L以上的污酸时,砷去除率几乎接近100%。Patricio等^[28]使用电凝法处理铜冶炼废水,用Ca(OH)₂将废水pH调节至2,在电流强度为2.5 A、纳米铁离子40 g/L的条件下,反应120 min,废水中砷的去除率可达99.9%。电凝法是一种操作简单、除砷效率高、清洁绿色的去除矿冶含砷废水的方法,与传统的化学混凝沉淀法相比,产生的污泥量大幅降低,是未来替代传统化学混凝沉淀法的最佳选择。但该方法在实践工艺中电极材料消耗快、运行成本高,以致该方法难以得到广泛的工业应用。

2.2 电渗析法

电渗析法是在直流电场的作用下,利用阴、阳离子

交换膜的选择透过性,将矿冶含砷废水中的砷离子去除的方法^[29]。杜唯豪^[30]等使用电渗析法处理冶金模拟废水,在电压 12 V、硫酸浓度 20%、循环流量 24 mL/min 的条件下,废水中砷离子的分离率可达到 50.12%。熊义期等^[31]使用电渗析联合工艺处理锌冶炼烟气制酸含砷废水。先用高纯度硫化氢硫化,然后加入石灰石和石灰浆中和制石膏和石膏渣,再加入 20% 的石灰乳将废水 pH 控制至 10~11,加入 10% 的七水硫酸亚铁和絮凝剂进行曝气后,出水进入反渗透系统,淡水回用,浓水进入电渗析系统,将电渗析淡水回用,浓水用于喷湿烧渣,使初始砷离子为 1 422 mg/L 的废水达到回用标准,实现了废水的零排放。C. Ahmed 等^[32]以不锈钢为阴极、Ti/TiO₂ 和 IrO₂ 为阳极,采用阴离子交换膜,处理含砷铜冶炼废水,在电流密度 2 A/dm²、废水 pH 为 0.64~0.88、电压 4.13 V 的条件下,将废水中砷离子含量从 1 979 mg/L 降低至 26.91 mg/L。电渗析法处理矿冶含砷废水优点在于在电渗析过程中几乎无需添加药剂,在节约药剂成本的同时减少了二次污染的风险,缺点是电渗析过程中容易使离子交换膜结垢,降低处理能力,离子交换膜上的垢难以有效去除,且处理成本较高。

2.3 电化学氧化法

电化学氧化法是将溶液或悬浮液放入在电解槽中,然后通过直流电,使电极表面发生得失电子来产生强氧化性的羟基自由基、过氧化氢自由基等活性基团的反应,再用活性基团氧化废水中砷的方法^[33]。余泽利等^[34]研究超声-电化学氧化法处理烟气洗涤酸性含砷废水中砷的氧化条件,研究发现在电压为 6 V、超声功率为 150 W、频率 40 kHz 的条件下,处理 2 h 后,废水中 As(Ⅲ)的氧化效率可达到 86.34%。Claudia 等^[35]使用电化学氧化法处理铜冶炼废水,在 2 L 的反应器中,在固定电流 171.7 A/m²、滴加 30% 双氧水 0.5~1 mL/min、调节废水 pH 为 6.5 的条件下,废水中砷的去除率达到 96%。电化学氧化法处理矿冶含砷废水具有操作简单、反应速率快、药剂少、无二次污染等优点,缺点是电极的消耗过大、电化学过程中易产生热量,降低氧化效率。

电化学法是一种高效、低成本、操作简单、安全和优质的矿冶含砷废水处理技术,在未来矿冶废水除砷应用中有着巨大潜力^[36]。虽然,目前相关机理和试验性研究较多,实践应用较少。

3 吸附法

吸附法是采用比表面积大并且水稳定性高的吸附剂,通过螯合、离子络合等作用将砷吸附到吸附剂的表

面,进而达到除砷的效果^[37-39]。常见的含砷废水吸附剂有活性炭、矿物材料、复合材料等。

3.1 活性炭吸附

目前,矿冶含砷废水净化最常用的吸附材料为活性炭,尤其是对于酸性含砷废水的处理效果明显,这主要是由于活性炭内部含有极多的细孔,表面积大,还可通过改性处理增加其吸附性能^[40]。P. Navarro 等^[41]使用智利某煤矿中提取的活性炭为吸附剂处理含砷铜电解废液。研究表明,在最佳吸附条件下,该活性炭对砷吸附量可达 2 860 mg/g。王爱平等^[42]使用活性炭处理冶炼废水,将废水 pH 调节至 4 左右,然后使用活性炭吸附,最终砷的去除率达到 99.91%。曾娟等^[43]采用氧化-混凝-活性炭吸附法处理含砷 5.82 mg/L 的某矿山废水时,在废水 pH 为 8、次氯酸钠氧化、三氯化铁混凝、2 g/L 活性炭吸附 30 min 后,出水中砷的浓度降低至 0.05 mg/L 以下。活性炭吸附处理矿冶含砷废水,优点是活性炭具有丰富孔隙、比表面积大,耐酸、耐碱,化学性质较稳定,缺点是只能处理低浓度含砷废水。

3.2 矿物材料吸附

目前,处理矿冶含砷废水的吸附矿物材料大致可分为天然矿物材料和矿冶固体废物吸附材料。

可用于吸附水体中砷离子的天然矿物材料有膨润土、浮石、沸石、赤铁矿等。膨润土是一种在水中具有高度分散性的天然矿物,吸附能力较强。许杰等^[44]先用 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 NaOH 按照 1:2 的摩尔比合成羟基铁,然后用此合成羟基铁对膨润土进行了覆膜后,使用合成羟基铁覆膜膨润土来处理矿渣水样。研究表明,当将废水 pH 调整至 4.5,再合成羟基铁覆膜膨润土对其吸附时,废水中砷的去除率可达 96.57%,合成羟基铁覆膜膨润土的最大吸附量为 40.69 mg/g。Shima 等^[45]使用改性膨润土对碱性金矿废水进行吸附处理。先将天然膨润土制成纳米膨润土,然后加入氯化铝和氯化铁混合溶液,在超声波和微波下进行改性,得到的改性膨润土对碱性金矿废水吸附效率达到 70%。浮石是一种天然具有丰富孔隙结构的非金属矿物,从结构和来源上都表现出了其比表面积大、成本低的优势。王慧敏等^[46]为了提高浮石对废水中砷离子的吸附量,将浮石进行改性。向浮石中加入 2.5 mL/g 赤泥浸出液,浸泡 30 min 后,在 300 ℃ 的焙烧温度下焙烧 2 h 得到改性浮石,改性浮石对 As(V)最大吸附量为 2.53 mg/g,与改性前相比,改性后的浮石对砷的去除率提高了 20 个百分点。膨润土、浮石等天然矿物材料用来处理矿冶含砷废水,具有来源广、成本低

的优点。但缺点是吸附量较小,且难以重复利用。

可用于吸附水体中砷离子的矿冶固体废物吸附材料有粉煤灰、钢渣、赤泥、煤矸石等。粉煤灰是煤燃烧后产生的细灰,是火力发电厂燃煤锅炉排出的主要矿冶固体废物。由于粒径小、比表面积大、成本低、固废利用的特点,粉煤灰很适宜作为废水吸附材料。邓书平等^[47]用吸附法处理硫酸生产过程中的洗涤废水时,采用 PDMDAAC 改性粉煤灰来吸附。在废水 pH 调整至 7、温度 25 ℃、投加改性粉煤灰 48 g/L 的条件下,吸附 1 h 以后,废水中砷的去除率达到 90.3%。王湖坤等^[48]使用粉煤灰处理铜冶炼厂含砷废水,在温度 25 ℃下,向废水中投加 0.05 mg/L 的粉煤灰,吸附 1 h 以后,废水中砷去除率达到 87%。钢渣是炼钢厂冶炼过程中主要的矿冶固体废弃物,在吸附处理矿冶含砷废水上具有比表面积大、以废治废的特点。郝峰焱等^[49]使用钢渣吸附处理铜冶炼污酸,先用硫酸对钢渣进行改性,在投加酸改性钢渣 0.04 kg/L、氧化剂 1 kg/L 的条件下,反应 2 h 后,污酸中砷离子的最佳去除率可达到 98.11%。使用矿冶固体废物吸附处理矿冶含砷废水,优点是不仅废水得到有效净化,而且解决了矿冶固体废物的堆放造成的环境污染和资源浪费等问题,实现了以废治废的绿色发展理念。该方法的缺点是吸附处理之后的矿冶固体废物再利用困难,成为一种新的难处理固体废物。

3.3 复合材料吸附

除活性炭和矿物材料外,复合材料也可作为矿冶含砷废水的吸附剂。潘尹银等^[50]使用由废旧树脂和改性后的铁氧化物复合而成的自研吸附剂 KL-AsO1,配合其自研的 KL-AsH1 活化剂来处理含砷钨冶炼废水,吸附后出水砷浓度低于 0.1 mg/L。Zongchen Li 等^[51]使用复合材料 MOF-76(Y)-Ac 吸附处理金矿废水在碱性条件下(pH 为 9~11),吸附 30 min 后,可去除废水中 95% 的 As(V)。沈青峰等^[52]使用一种复合除砷吸附剂处理某铜业公司废水。先将粉煤灰、膨润土、硅酸钠按照 2:3:1 的质量比合成复合除砷吸附剂,在投加复合除砷吸附剂 50 g/L 的条件下,吸附 20 min,废水中砷离子去除率达到 95.28%。与原始的天然材料相比,合成的复合材料在矿冶含砷废水吸附处理中体现出更高的孔隙率、更好的吸附性能,但是复合材料普遍成本较高,难以实现广泛应用。

吸附法处理矿冶含砷废水时,无需添加药剂,二次污染小,操作方便。但对技术和设备要求高,处理成本高,主要用于小规模含砷废水的处理。

4 生物法

生物法是利用生物的代谢作用分解转化矿冶含砷

废水中的砷离子,从而达到净化废水的目的。生物法处理矿冶含砷废水一般多采用微生物处理、植物生长处理法。

4.1 微生物处理

微生物处理是通过将微生物作为电子受体,将砷吸附、积累和转化后,消除或降低砷的毒性^[53]。谢朝晖等^[54]使用硫酸厌氧还原菌处理铅锌冶炼含砷废水,不仅砷的出水达标,而且出水硬度得到有效降低。卢致明等^[55]使用生物制剂-氧化技术联合协同技术处理含砷选矿废水,在生物制剂、氢氧化钠、PAM 的添加量分别为 1.5 kg/m³、0.1 kg/m³、1 g/m³ 的条件下,选矿废水中砷的浓度由 0.076 mg/L 降低至 0.01 mg/L 以下。活性污泥处理矿冶含砷废水是利用污泥中的活性污泥微生物对水中离子进行吸附的处理方法,这些微生物一般含有多种配位基团,可以与水中的离子进行沉淀、络合、离子交换和吸附等作用^[56]。向雪松等^[57]使用硫酸铁混凝-活性污泥法处理锑冶炼含砷废水,在 30 ℃、pH 调节至 5 条件下,加入砷含量 2 倍摩尔比的硫酸铁,混凝 2 h 后,将出水 pH 调节至 7,加入 10 g/L 的活性污泥,反应 1 h 后,能将含砷 1 g/L 锑冶炼含砷废水处理并达标排放。Wenxu Li 等^[58]研究了某雄黄矿附近砷污染水流中细菌对砷的去除行为。研究表明,水流中砷浓度最高为 10 400 μg/L,黄杆菌属、噬氢菌属和鞘氨醇单胞菌属可有效去除该水流中的砷。微生物法处理矿冶含砷废水具有低能耗、技术绿色环保等优点,有着很好的研究前景。但目前微生物本身处理能力较低,技术要求高,常需要与其它技术联合使用才能达到排水达标排放的目的。

4.2 植物生长处理法

开采含砷矿石时,废水和废渣经雨水冲刷、浸泡会产生含砷废水。这类废水容易使矿区周边土壤、地表水、河流等产生砷污染^[59]。为降低含砷矿冶废水对矿山周边环境的污染,植物生长处理法被认为是较有效的一种处理方法。植物生长处理法是生物体将矿冶含砷废水以及废水污染的地表水、土壤、河流等中的砷富集、氧化、甲基化,由于甲基化后的砷化合物毒性一般比无机砷化合物的毒性低,从而达到去除水中砷的方法^[60-61]。目前,可用于除砷的植物有柳树、水葫芦、水浮莲、海藻等^[62]。商娟等^[63]使用柳树净化安徽某硫铁矿高砷地表水,通过种植柳树 60 d 后,矿区地表水含砷从 320 μg/L 降至 45 μg/L,达到了《地表水环境质量标准》^[64]的要求。水溶态砷为土壤中的活性砷,也是植物净化土壤时主要吸收的砷^[65]。李秀玲等^[66]从某尾矿区选取长势良好的风车草、鬼针草、南艾蒿等

13种植物进行除砷试验研究,结果表明风车草为最适宜除去矿区地表中砷的植物。用植物生长处理矿冶含砷废水成本低、对环境友好,不仅能降低水中砷离子浓度,还能增加周边环境植被覆盖率。但植物本身生长周期较长,时间成本较大,且处理能力弱,只能处理低浓度的含砷废水,目前无法实现工业大规模应用。

生物法处理含砷废水具有能耗少、二次污染小、运行成本低等优点,但处理过程和操作难度较大,处理周期较长。目前,生物处理法已在矿冶废水中得到工业应用,是一种具有较大市场潜力的处理技术。

5 其它方法

除去上述方法外,处理矿冶含砷废水还包括膜分离法、离子交换法和湿地处理法等其他方法。

膜分离法是利用膜的选择透过性,将矿冶含砷废水中不同组分选择性的透过,从而将水体中的砷进行分离的方法。李菁等^[67]使用膜分离法处理某厂含砷废水,先用石灰乳中和,再加入铁盐后曝气,然后用戈尔彭体聚四氟乙烯薄膜过滤,废水中的砷去除率达到99.7%。杜修埔^[68]等使用催化氧化-浸没式超滤-反渗透联合工艺处理某矿区高砷地表水。先将废水以臭氧和过氧化氢催化氧化、 FeCl_3 沉淀,然后将出水通入含有8 m×14 m聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜的浸没式超滤装置,出水在通入含有SW30-4040反渗透膜的反渗透装置中,高浓度出水可用于矿区道路喷洒,反渗出水砷含量0.001 mg/L,达到饮用水标准^[69]。膜分离法处理矿冶含砷废水有着自动化高、无需药剂、没有二次污染的优点,但运行成本、维护成本都比较高,工业大规模应用难度较大。

离子交换法是利用选定离子交换树脂上的离子与矿冶含砷废水中的砷离子进行选择性交换,从而去除砷的一种方法,对树脂改性可增加其对砷的选择性^[70-71]。黄建洪等^[72]利用选择性复合树脂处理冶炼含砷废水,并对大孔弱碱阴离子交换树脂和苯乙烯系强碱凝胶型树脂进行对比,结果表明两种树脂处理后的水总砷浓度都低于0.10 mg/L,且发现苯乙烯系强碱凝胶型树脂比大孔弱碱阴离子交换树脂对炼含砷废水中的砷具有更大的交换吸附容量,使用周期更长。孙家乐等^[73]采用国产苯乙烯强碱性717OH树脂处理冶炼含砷废水,在树脂床高度70~100 cm、吸附流速10 m/h、工作交换容量为(As mg/717OH树脂 mL)17.75、氢氧化钠浓度5~8%的条件下,将废水中砷离子含量从1175 mg/L降低至0.025 mg/L。离子交换法具有实现资源回收利用的优点,但是成本较高,且对原水要求较高,一般只能处理污染物成分简单的废水。

湿地处理法是利用湿地中植物根部、组织或有机

土壤和矿物颗粒等组成的一个具有许多吸附表面的大型综合过滤网来处理矿冶含砷废水的方法^[74-75]。Katharina等^[76]研究了芬兰某金矿附近泥炭地对金矿开采废水、尾矿预处理废水的吸收和净化情况。研究表明,矿冶含砷矿水在表层泥炭层中分布均匀,砷被有效的保留在泥炭地中,泥炭土壤对砷的吸附量仍未达到最大,推测矿区的泥炭地对废水中砷的潜在吸附能力巨大。用湿地处理矿冶含砷废水能耗低、操作简单方便、成本低,但是由于自然条件难以掌控,受自然环境的影响较大,难以广泛应用。

6 结论与展望

目前,处理矿冶含砷废水的方法主要包括化学沉淀法、电化学法、吸附法、生物法,这些方法都可以实现废水中砷离子的去除。但是,基于成本考虑,化学沉淀法已被企业广泛应用。但是化学沉淀法产生的污泥的无害化和有价元素的资源化需要投入更大的人力和物力进行深入的研究。固体废物作为吸附剂去除矿冶含砷废水,不仅成本低,而且实现了废物的再次利用,如果能进一步提高固体废物的吸附量,实现固体废物的脱附再用,可有望代替化学沉淀法。此外,生物吸附法具有绿色环保的优势,提高生物的应用范围,缩短处理周期,可实现绿色矿山的建设。

参考文献:

- [1] VEGA-HERNANDEZ S, SANCHÉZ-ANDREA I, WEIJMA J, et al. An integrated green methodology for the continuous biological removal and fixation of arsenic from acid wastewater through the GAC-catalyzed As(III) oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020: 127758.
- [2] 陈潇影. 生物膜法处理磷矿选矿废水[J]. 化工管理, 2016, 407(10): 210.
- [3] 中华人民共和国国家标准. 污水综合排放标准[S]. GB 8978-1996, 1996.
- [4] MA Y, YANG Y, SKINNER W, et al. Electrochemical and spectroscopic analysis of enargite ($\text{Cu}_3\text{As}_4\text{S}_{14}$) dissolution mechanism in sulfuric acid solution[J]. Hydrometallurgy, 2020, 194: 105346.
- [5] CORKHILL C L, VAUGHAN D J. Arsenopyrite oxidation - A review [J]. APPLIED GEOCHEMISTRY, 2009, 24(12): 0-2361.
- [6] FENGJUAN LIU, GUOPING ZHANG, SHIRONG LIU, ZHIPING FU, JINGJING CHEN, CHAO MA. Bioremoval of arsenic and antimony from wastewater by a mixed culture of sulfate-reducing bacteria using lactate and ethanol as carbon sources [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018. 126. 152-159.
- [7] 李超, 王丽萍. 选矿废水处理技术的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(1): 72-78.
- [8] 李雪. 扩散渗析-电解法联用处理高砷污酸的技术研究及工艺安全评价[D]. 天津: 天津理工大学, 2019.
- [9] JIA YL, TAO W, ZHONG HS, et al. Treatment of high arsenic content wastewater by membrane filtration[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 199: 282-288.

- [10] 门玉,李洪枚,NASANTOGTOKH OTGON,等.多级沉淀法处理含砷废水[J].过程工程学报,2017,17(2):259-262.
- [11] 曾能周.采选矿废水中高浓度砷治理工艺的试验研究[J].广州化工,2009,37(1):125-126,144.
- [12] 应国民.沉淀法脱除污酸中砷的研究[D].昆明:昆明理工大学,2016.
- [13] 李利军.混凝沉淀处理锡选矿废水的研究[J].云南化工,2016,43(5):51-54.
- [14] 严群,桂勇刚,周娜娜,等.混凝沉淀法处理含砷选矿废水[J].环境工程学报,2014,8(9):3683-3688.
- [15] 赖兰萍,陈后兴,陈冬英.氧化-铁盐混凝沉淀法处理钨冶炼含砷废水的试验研究[J].中国钨业,2018,33(1):66-70.
- [16] 谭军,李广阔,李星星.两级混凝沉淀法处理含砷化工废水研究[J].河南城建学院学报,2014,23(2):47-49.
- [17] 聂静.有色金属冶炼生产中含砷废水和废渣的治理研究[D].武汉:武汉理工大学,2006.
- [18] 姚乐.改性膨润土吸附处理含砷废水实验研究[J].科学技术与工程,2010,10(16):4093-4095,4104.
- [19] 宋博宇.尾矿砂浆中和-硫化-混凝工艺处理某有色金属采选企业生产废水的研究[D].长春:吉林大学,2013.
- [20] BIN HU, TIAN-ZU YANG, WEI-FENG LIU, et al. Removal of arsenic from acid wastewater via sulfide precipitation and its hydrothermal mineralization stabilization[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(11):2411-2421.
- [21] US Environmental Protection Agency[EB/OL]. [2021-02-25]. Toxicity Characteristic Leaching Procedure. See <http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/1311.pdf>.
- [22] 李迪汉.铅锌冶炼烟气制酸废水处理工艺研究[J].湖南有色金属,2005(3):30-32.
- [23] 刘一鸣.硫化氢气体在有色冶炼污酸治理中的应用前景[J].有色设备,2020,193(2):4-6,11.
- [24] 蒋晓云,王磊,易亚男.硫化氢工业合成及在污酸净化中的应用[J].有色设备,2019,186(1):50-54.
- [25] 王娟.电场法水中除砷机理及不同材料除砷效率研究[D].昆明:云南大学,2010.
- [26] MIGUEL A. SANDOVAL, ROSALBA FUENTES, ABDOULAYE THIAM, RICARDO SALAZAR. Arsenic and fluoride removal by electrocoagulation process: A general review. [J] Science of The Total Environment, 2020, 753: 142108
- [27] 邵潜生.电凝法在处理湿法钨冶炼含砷废水中的研究与应用[D].南昌:南昌航空大学,2014.
- [28] PATRICIO NUÑEZ, HENRIK K. HANSEN, SANDRA AGUIRRE, CRISTIAN MAUREIRA. Electrocoagulation of arsenic using iron nanoparticles to treat copper mineral processing wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 79(2): 285-290
- [29] 全英聰,吕晋芳,童雄.含铬混合废水的净化技术及资源化利用现状[J].电镀与涂饰,2020,39(23):1676-1681.
- [30] 杜唯豪.电渗析处理含砷酸性废水的离子迁移过程研究[D].西安:西安建筑科技大学,2017.
- [31] 熊义期,陆开臣,张宏伟.锌冶炼烟气制酸废水“零”排放工艺设计[J].硫酸工业,2018,282(3):41-43.
- [32] AHMED BASHA C, BHADRINARAYANA N S, ANANTHARAMAN N, MEERA SHERIFFA BEGUM K M. Heavy metal removal from copper smelting effluent using electrochemical cylindrical flow reactor. [J]. Journal of hazardous materials, 2008, 152(1): 71-78
- [33] 罗臻,王毅霖,张晓飞.有机废水处理中电化学氧化技术发展趋势[J].油气田环境保护,2020,30(6):1-5,67.
- [34] 余泽利.超声与电化学耦合作用下含砷酸性废水中砷氧化过程的研究[D].西安:西安建筑科技大学,2017.
- [35] CLAUDIA GUTIERREZ, HENRIK K. HANSEN, PATRICIO NUÑEZ, ERIKA VALDÉS. Electrochemical peroxidation using iron nanoparticles to remove arsenic from copper smelter wastewater[J]. Electrochimica Acta, 2015, 181: 228-232
- [36] P. V. NIDHEESH, T. S. ANANTHA SINGH. Arsenic removal by electrocoagulation process Recent trends and removal mechanism [J]. Chemosphere, 2017(181): 418-432.
- [37] 杨智宽.用蛇纹石处理含铜废水的研究[J].环境科学与技术,1997(2):17-19.
- [38] 周勤俭,李先柏,杨静,等.大洋多金属结核吸附重金属离子的研究[J].湿法冶金,1999(1):3-5.
- [39] 高效江,戎秋涛.用麦饭石净化重金属废水的研究[J].上海环境科学,1996(12):25-26,36.
- [40] DOBROWOLSKI R, OTTO M. Preparation and evaluation of Fe-loaded activated carbon for enrichment of selenium for analytical and environmental purposes [J]. Chemosphere, 2013, 179(2): 1-9.
- [41] P. NAVARRO, F. J. ALGUACIL. Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrowinning solution onto activated carbon. [J]. Hydrometallurgy, 2002, 66(1-3): 101-105.
- [42] 王爱平.活性炭对溶液中重金属的吸附研究[D].昆明:昆明理工大学,2003.
- [43] 曾娟.处理酸性含砷废水的试验研究[D].赣州:江西理工大学,2010.
- [44] 许杰.羟基铁覆膜膨润土对砷的吸附性能研究[J].环境工程,2015,33(S1):985-988,996.
- [45] BARAKAN SHIMA, AGHAZADEH VALEH. Structural modification of nano bentonite by aluminum, iron pillarization and 3D growth of silica mesoporous framework for arsenic removal from gold mine wastewater. [J]. Journal of hazardous materials, 2019, 378: 120779
- [46] 王慧敏.赤泥改性浮石吸附剂对水体中砷去除规律的研究[D].昆明:昆明理工大学,2014.
- [47] 邓书平.改性粉煤灰吸附处理含砷废水研究[J].矿冶,2008(3):107-109.
- [48] 王湖坤,龚文琪,彭建军,等.粉煤灰处理含砷工业废水的研究[J].工业水处理,2007,194(4):38-40.
- [49] 郝峰焱,祝星,祁先进,等.钢渣改性对污酸除砷的影响[J].中国有色金属学报,2020,30(7):1703-1713.
- [50] 潘尹根,徐双,刘晨明,等.吸附法去除钨冶炼废水中的砷[J].化工环保,2018,38(2):196-201.
- [51] LI ZONGCHEN, MA SHENGJIA, CHEN CHANGXUN, QU GUOJUAN, JIN WEI, ZHAO YAPING. Efficient capture of arsenate from alkaline smelting wastewater by acetate modulated Yttrium based metal-organic frameworks[J]. Chemical Engineering Journal, 2020. 397: 125292
- [52] 沈青峰,王瑞永,范小双.粉煤灰/膨润土复合除砷吸附剂的制备及应用[J].中国非金属矿工业导刊,2016,120(1):27-31.
- [53] 蒋敏敏,张学洪,张欢,等.砷污染水体的微生物处理机理及应用研究进展[J].工业安全与环保,2016,42(12):55-58.
- [54] 谢朝晖.生物法对提高酸性重金属废水回用率的探讨[J].有色金属设计,2012,39(2):58-61,66.
- [55] 卢致明,韩彬,张亮亮,等.生物制剂在多金属选矿废水处理的应用研究[J].世界有色金属,2019,522(6):127-129.

[56] 庄明龙,柴立元,闵小波,等. 含砷废水处理研究进展[J]. 工业水处理,2004(7):13-17.

[57] 向雪松. 铁盐—剩余活性污泥法处理高浓度碱性含砷废水[D]. 长沙:中南大学,2007.

[58] LI WENXU, LIU JING, HUDSON – EDWARDS KAREN A. Seasonal variations in arsenic mobility and bacterial diversity: The case study of Huangshui Creek, Shimen Realgar Mine, Hunan Province, China[J]. Science of the Total Environment,2020,749. 142353

[59] 吴迪,邓琴,耿丹,等. 贵州废弃铅锌矿区优势植物中汞、砷含量及富集特征研究[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版),2014,32(5):42-46,56.

[60] 廖家隆,张喆秋,陈丽杰,等. 含砷废水处理研究进展[J]. 有色金属科学与工程,2018,9(1):86-91.

[61] KASHIF HAYAT, SAIQA MENHAS, JOCHEN BUNDSCHUH, HASSAN JAVED CHAUDHARY. Microbial biotechnology as an emerging industrial wastewater treatment process for arsenic mitigation: A critical review[J]. Journal of Cleaner Production,2017,151. 427-438.

[62] 孟博,耿存珍. 微生物法处理含砷废水研究进展[J]. 水处理技术,2013,39(11):5-9.

[63] 商娟,伍红强,邹小丽. 柳树对某矿区低浓度含砷废水的处理效果[J]. 江西理工大学学报,2020,41(3):67-71.

[64] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准:GB 3838-2002[S]. 2002.04.28

[65] 王海娟. 西南含砷金矿区砷富集植物筛选及其除砷应用研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2012.

[66] 李秀玲,韦岩松,辛磊,等. 尾矿区砷污染土壤的植物、微生物协同修复[J]. 湿法冶金,2019,38(1):64-68,74.

[67] 李菁,李俊,路春娥. 膜分离技术在治理含砷废水中的应用研究[J]. 化工时刊,1999(4):17-19.

[68] 杜修埔,杨洪忠,王怀斌,等. 某矿区含砷地表水的治理研究[J]. 黄金,2016,37(2):72-75.

[69] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准[S]. GB 5749-2006,2006.12.29

[70] 王欣. Fe-MIL-101、ZIF-8 及改性天然 SiO₂ 去除水中砷的研究[D]. 昆明:云南大学,2015.

[71] 高小娟,王璠,汪启年. 含砷废水处理研究进展[J]. 工业水处理,2012,32(2):10-15.

[72] 黄建洪,卓琼芳,郑文丽,等. 离子交换法处理含砷废水的小试/中试试验[J]. 湖泊科学,2016,28(5):1018-1022.

[73] 孙家乐. 重金属废水净化的近代方法—在株冶废水处理试验中的应用和研究[J]. 湖南冶金,1979(2):16,33-43.

[74] VYMAZAL JAN. Constructed wetlands for wastewater treatment: five decades of experience. [J]. Environmental science & technology,2011,45(1). 61-69.

[75] ANNA – KAISA RONKANEN, BJØRN KLØVE. Long – term phosphorus and nitrogen removal processes and preferential flow paths in Northern constructed peatlands[J]. Ecological Engineering,2009,35(5). 843-855.

[76] KATHARINA PALMER, ANNA – KAISA RONKANEN, BJØRN KLØVE. Efficient removal of arsenic, antimony and nickel from mine wastewaters in Northern treatment peatlands and potential risks in their long – term use[J]. Ecological Engineering,2015,75. 350-364.

Purification and Treatment Technology of Arsenic – Containing Wastewater From Mining and Smelting

LV Jinfang^{1,2}, QUAN Yingcong¹, TONG Xiong^{1,2}, LI Xiu¹, ZHENG Yongxing²

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: Wastewater, which are produced in the mining, beneficiation and smelting process of arsenic – bearing ores and produced after the ores treatment using arsenic – containing flotation agents, are collectively referred to as arsenic – containing wastewater. With the strengthening of environmental protection policy for mines in China, the purification of arsenic – containing wastewater from mining and metallurgy has become the basic requirement of green mine construction. In this paper, the sources of arsenic – containing wastewater of mining and smelting are summarized, and the purification and treatment technologies of arsenic – containing wastewater from mining and smelting are described in detail, such as chemical precipitation method, electrochemical method, adsorption method and biological method, etc., and the prospect is speculated.

Key words: arsenic – containing wastewater from mining and smelting; chemical precipitation method; electrochemical method; adsorption method; biological method

引用格式: 吕晋芳, 全英聪, 童雄, 李秀, 郑永兴. 矿冶含砷废水的净化处理技术[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 53 – 60.

Lv JF, Quan YC, Tong X, Li X, and Zheng YX. Purification and treatment technology of arsenic – containing wastewater from mining and smelting[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 53 – 60.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn